#### PHASE CHANGEABLE PHOTO-RECORDING MEDIUM

Publication number: JP2000043415

Publication date: 2000-02-15

Inventor:

KINOSHITA MIKIO; HARIGAI MASATO

Applicant:

RICOH KK

Classification:

- international:

B41M5/26; C22C12/00; G11B7/24; G11B7/243;

B41M5/26; C22C12/00; G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26;

C22C12/00; G11B7/24

- European:

Application number: JP19980217069 19980731 Priority number(s): JP19980217069 19980731

Report a data error here

#### Abstract of JP2000043415

PROBLEM TO BE SOLVED: To give fe asibility to high recording density, and have superior iterate recording characteristics by allowing the optical character of a recording layer to be changed in phase transfer between a crystal layer and an amorphous phase in a metastable Sb3Te recording material having a recording layer belonging to a space group Fm3m. SOLUTION: The recording material of Sb-Te2 belongs to a space group Fm3m as the recording layer of a photo-recording medium, and a metastable Sb3Te recording layer is used which has a lattice constant of about 0.62 nm. The metastable phase is created by rapid cooling after melting, and different from the recording layer of Sb-Te eutectic structure, so that it does not come in phase separation of Sb and Sb2Te3 and has no turbulence of recording marks caused by a crystal grain boundary, thereby resulting in a crystal phase suitable for high density recording. Furthermore, added to improve iterate recording characteristics or the like is at lea st one element selected from group Ib elements, group II elements, and the like. As such, recording can be done in the high recording density of DVD-ROM or the like or more, and the number of iterate recording is enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-43415

(P2000-43415A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		酸別記号	FΙ	テーマコード(参考)
B41M	5/26		B 4 1 M 5/26	X 2H111
C 2 2 C	12/00		C 2 2 C 12/00	5 D 0 2 9
G 1 1 B	7/24	5 1 1	C 1 1 B 7/24	511

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特顧平10-217069	(71)出願人 000006747			
(00) thursem		株式会社リコー			
(22) 出願日	平成10年7月31日(1998.7.31)	東京都大田区中馬込1 「目3番6号			
		(72)発明者 木下 幹夫			
		東京都大田区中馬込1 「目3番6号 株式			
		会社リコー内			
		(7%)発明者 針谷 眞人			
		東京都大田区中馬込1「目3番6号 株式			
		会社リコー内			
		(74)代理人 100074505			
		弁理士 池浦 被明 (外1名)			
		最終頁に続く			

## (54) 【発明の名称】 相変化光記録媒体

## (57)【要約】

【課題】 高記録密度に使用でき、良好な繰り返し記録 特性を有する相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 Sb及びTeを有する相変化記録材料を記録層とする光記録媒体において、該記録層が空間群Fm3mに属する準安定Sb₃Te相を有することを特徴とする相変化光記録媒体。

## (2) 開2000-43415 (P2000-43415A)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb及びTeを有する相変化記録材料を記録層とする光記録媒体において、該記録層が空間群Fm3mに属する準安定Sb3Te相を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 請求項1において、該記録層に1b族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、A土類元素及び遷移金属元素より選択される元素の少なくとも1つが添加されてなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】 請求項1または2において、該記録層に、空間群Fm3mに属しかつ格子定数が0.62±0.02nmの範囲にある結晶相と同一組成を有する物質が添加されてなり、しかも初期結晶化後の該記録層の結晶相が空間群Fm3mに属する準安定結晶相を有するものであることを特徴とする光記録媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、相変化型光記録ディスクなど、光ビームを照射することにより記録層材料に光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、かつ書換えが可能な相変化光記録媒体に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】レーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光記録媒体の一つとして、結晶一非結晶相間、あるいは結晶ー結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化光記録媒体がよく知られている。これは単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることから、コンピュータ関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。

【0003】その記録材料の一つとして $Sb_2Te_3$ のもの、及び、 $Sb_2Te_3-Sb$ 擬2元系の共晶組成近傍の記録層が知られている。そして、これの結晶化速度制御のため、添加元素を加えた( $Sb_xTe_{1-x}$ ) $_{1-y}$ M $_y$ の組成式のものが、特開平1-277338号に開示されている。ここでMは、Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn 及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素で、組成範囲は $0.4 \le x < 0.7$ 、かつ、 $y \le 0.2$ である。この組成範囲の構造は $Sb_2Te_3$ をベースとしたものである。この構造の記録層の場合、yが0.7以上の領域では繰り返し記録特性に問題があった。

【0004】一方、 $Sb_2Te_3-Sb$ 擬 2元系の共晶組成近傍の記録層は、特開平9-161316号に開示されている。この場合、記録層の組成が $0.6 \le x \le 0.85$ の領域では初期結晶化が極めて困難で、 $Sb_z$ ( $Te_{1-z}$ )( $0.2 \le z \le 0.7$ )の範囲の結晶化促進相を設け、この $Sb_z$ ( $Te_{1-z}$ )( $0.2 \le z \le 0.7$ )

と類似の結晶構造を有する光記録媒体の記録層が開示されている。

【0005】 $Sb_z$ ( $Te_{1-z}$ )(0.  $2 \le z \le 0$ . 7)では、 $Te+Sb_2Te_3$ 、 $Sb_2Te_3$ 、 $Sb_2Te_3+S$  bのいずれかの構造となるが、記録層の組成から、構造は $Sb_2Te_3+S$  bが該当する。この $Sb_2Te_3-Sb$  擬2元素の共晶組成近傍では、 $Sb2Sb_2Te_3$ では結晶化速度に差異があり、アモルファス化部と結晶化部の境界が、 $Sb2Sb_2Te_3$ の粒界の影響で乱れを生じやすい。このため比較的低い記録密度の媒体への応用は可能であるが、DVD-RAMあるいはDVD-ROMと同等以上の高記録密度では、良好な記録特性を得ることは困難であった。

【0006】また、この材料に添加元素を加えた材料系で( $Sb_xTe_{1-x}$ ) $_aM_{1-a}$ の組成式(MはAu, Ag, Cuのうち、少なくとも1つの元素)で表される相変化記録材料が、特開平9-71046号に開示されている。この組成範囲は0 < x < 0. 9、かつ、0 < a < 1であり、その構造は $Sb_2Te_3+Sb$ であり、上述した問題を依然として有している。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】このように、Sb-Te-M系では、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+Sbの構造をベースとして、Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn及び Znを添加元素として、非晶質状態の安定性や高速消去特性、あるいは繰り返し記録特性が改善された記録材料が使用されるのみであった。このため、高記録密度、例えばDVD-RAMやDVD-ROMと同等以上の記録密度を有し、良好な記録特性を有する光記録媒体は従来無かった。また、繰り返しが良好な組成領域と記録線速との関係もいまだ明らかにされていないのが実状である。

【0008】従って、本発明の第1の目的は、DVD-RAM等の高記録密度に使用可能で、良好な繰り返し記録特性を有する相変化光記録媒体を提供することにある。本発明の第2の目的は、この保存特性の向上及び記録可能線速領域の拡張が容易になし得る相変化光記録媒体を提供することにある。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Sb及びTeを有する記録材料についていろいろな角度から検討を行なってきた結果、空間群Fm3mに属する準安定結晶を有する記録層が繰り返し記録時の熱衝撃に強く、良好な組成領域を形成することを見出した。本発明はこれに基づいてなされたものである。

【0010】本発明の第一は、記録層が空間群Fm3mに属する準安定 $Sb_3Te$ 記録材料で、該記録層が結晶相とアモルファス相との間の相転移において光学的性質

が変化することを特徴とする相変化光記録媒体である。 格子定数は約0.62nmである。

【0011】本発明の第二は、上記第一において、記録層にIb族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素より選択される元素の少なくとも1つを添加することを特徴とする相変化光記録媒体である。前記の元素の添加は上述した準安定結晶相の出現を阻害しない組成範囲とされる。

【0012】本発明の第三は、上記第一又は第二において、準安定 $Sb_3$ Te相と同一の空間群Fm3mに属し、かつ、格子定数が $0.62\pm0.02$ nmの範囲にある結晶相を構成する結晶と同一の物質を $Sb_3$ Te記録層に添加することを特徴とする相変化光記録媒体である。

#### [0013]

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。上記第一に使用されるSb-Te2元系の記録材料は、光記録媒体の記録層として空間群Fm3mに属し、格子定数約0.62nmを有する準安定Sb3Te記録層が使用される。この準安定相は溶融後の急冷などにより生成する。図1に、この準安定相のX線回折パターンを示す。この準安定相はSb-Te共晶構造の記録層と異なり、SbとSb2Te3とに相分離せず、結晶粒界に起因する記録マークの乱れも生じず、高密度記録に適する結晶相である。

【0014】上記第二においては、記録層の結晶化速度 の調整、保存特性、繰り返し記録特性などの向上の目的 で、「b族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V 族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素より選 択される元素の少なくとも1つが添加される。窒素、 B、C、希土類元素、遷移金属元素は初回記録データの 長期保存特性を向上させる効果がある。ここで、繰り返 し記録特性に関しては、上記第三にみられるように、添 加物質単体での結晶相が準安定Sb₃Teと格子整合関 係にあることが好ましい。例えば、記録層の組成が(S b<sub>3</sub>Te)<sub>1-x</sub> (AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>%(Sb<sub>3</sub>Te) 1-y(In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>),と表される組成などである。な お、添加元素を有する記録層の構造であるが、添加元素 が準安定Sb<sub>3</sub>Te格子内に固溶する場合や、添加物質 とSb<sub>3</sub>Teの分相構造となる場合や、数種類の固溶体 の分相構造となる場合などがある。分相構造をとる場 合、添加元素は20 Vol. %未満の微量であることが 上述した記録マークの形状の乱れを抑制する観点から好 ましい。

【0015】上記第三に使用される、準安定 $Sb_3$ Te相と同一の空間群に属し、かつ、格子定数が近い結晶相を構成する添加物質としては、 $AgSbTe_2$ 、 $AuSbTe_2$ 、InTe、 $InSbTe_2$ 、 $AlSbTe_2$ 、CuMgSb、BiMgNi、SmSe、 $Cu_2$  InM

n、PbSe、In-Sb-Te、AuCuZn2、I  $n_4\,S\,b\,T\,e_3\,,\,S\,b\,S\,n\,,\,I\,n\,M\,g\,N\,i_{\,2}\,,\,A\,g\,B\,i\,T$ e2、Co2SnTi、CuMgSb、AuGa2、Cu2 AlMn、AlCo2Zr、AlHfNi2、ZnTe、 Al<sub>2</sub>Au, Cu<sub>3</sub>Sb, Cu<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub>, MnNiS b, GeTe, Co<sub>2</sub>MnSn, GdTe, SbTb, Ni<sub>2</sub>SnTi、Fe<sub>2</sub>SnTi、AuCuZn<sub>2</sub>、Ni Se<sub>2</sub>, AlCu<sub>2</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>SnV, LaSe, Gd Sb, AlCu2Zr, Cu2InTi, Sb2SnZ n、AgAuZn<sub>2</sub>、GeInLi、BiTb、AlC u4、NdTe、Ag2S、CaTe、PbTe、SnT  $e \, \, \, \, C \, u_2 \, A \, I \, M \, n$ やこれらの混合物があげられる。こ こで、例えばSb-Te記録層にAISbTe,を添加 する場合は、記録層の組成は、概ね(SbaTe) 1-x (AISbTe2) xで表される。さらにInTeを 添加する場合には、(Sb<sub>3</sub>Te)<sub>1-x-y</sub>(AlSbTe 2) x (InTe) yで表される。さらに、この組成の記 録層の初期結晶化後の構造は、準安定結晶相を有する構 造で、溶融状態からの急冷など、この析出に適した初期 結晶化が行われる。

【0016】図2は、本発明の相変化光記録媒体の一例の断面を示す模式図である。基本的な構成は、案内溝を有する基体1上に第一保護層2、記録層3、第二保護層4、反射放熱層5、紫外線硬化樹脂からなる環境保護層6が設けられている。必要に応じて、反射放熱層5と環境保護層6との間に中間層、および基体1の裏面にハードコート層が設けられてよい。第一保護層2、第二保護層4は必ずしも記録層の両側に設けられる必要はないが、基体1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には第一保護層を設けることが望ましい。【0017】記録層3の膜厚は、5~100nmが好ましく、さらに好ましくは10~50nm、特に好ましくは15~25nmである。この記録層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD法等によって作製できる。

【0018】基体1の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、なかでも樹脂基体が成形性、コスト、軽量といった点で好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリルは一大大大・型食品、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性、耐熱特性等から、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。基体の厚さは1.2mm、0.6mm、0.3mm等の任意のものが使用できるが、製膜上の困難や歩留り等を考慮すると0.5~1.2mmくらいが好ましい。

【0019】樹脂基体の場合、該樹脂のガラス転移温度 Tgは、100℃以上が好ましく、120℃以上が更に

## (4) 開2000-43415 (P2000-43415A)

好ましく、200℃以下が好ましく、180℃以下が更に好ましい。基体の樹脂のガラス転移温度Tgが、この温度より低くなると基体が変形しやすくなるという不具合があり、この温度より高くなると成型しにくくなるという不具合がある。

【0021】反射放熱層5は、A1、Ag、Auなどの金属材料、およびそれらにTi、Cr、Si、Taなどを添加したものが使用できる。反射放熱層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空状着、プラズマCVD等によって作製できる。その膜厚は、好ましくは3 $0\sim300$ nm、更に好ましくは $50\sim250$ nm、特に好ましくは $70\sim200$ nmである。

【0022】環境保護層は紫外線硬化樹脂で形成されるのがよく、その厚さは $2\sim15\mu$ mくらいが適当である。

#### [0023]

【実施例】次に実施例をあげて、本発明を具体的に説明 する。

### 【0024】実施例1

図2で、案内溝を有するポリカーボネート基板 1 上に厚さ160 n mの2 n  $S \cdot S$  i  $O_2$  からなる第一保護層 2、この第一保護層上に厚さ20 n mの2 n  $S \cdot S$  i  $O_2$  からなる第二保護層4、この第二保護層上に厚さ100 n mの1 - T i 反射放熱層5、この反射放熱層上に厚さ100 n mの1 - T i 反射放熱層5、この反射放熱層上に厚さ100 で 100 で 10

【0025】表1はSb<sub>3</sub>Te準安定記録層の組成を変化させた場合の光記録媒体の繰り返し記録特性の組成依存性が記入されている。記録線速はm/sである。記録ストラテジ(記録時のLD発光パターン)はCD-RWで採用されているものを使用した。また、記録可能回数は、ウインドウ幅Twで規格化したジッタ値σ/Twが13%を上回らない最大繰り返し記録回数で判定されたものである。この結晶相の繰り返し記録における熱衝撃に安定な組成はSb(75at.%)Te(25at.%)の近傍にあり、化学量論組成のSb<sub>3</sub>Teが繰り返

し記録特性に優れている。記録層の組成がSb (75a t.%) Te (25at.%) からずれるに従い、Sb または $Sb_2Te_3$ の析出が生じやすく、記録マークの境界が乱れやすくなる。

[0026]

#### 【表1】

	で と	1000	30000	0000		2032	100
AND AND AND	NAME OF THE PARTY	0.31 # m/orc	0.31 a m/bit	0.31 m /hiv	200	0.3   # M/ DIC	0.31 4 m/bit
<b>古铁市馬等点</b>	80F47 45 P	SQUEIII.	635nm	Rashm	ROF		635nm
教験会と	-			,	_	,	,
<b>经报货</b>	100		0.0.	f.o.o.	Į g		f.C.C.
	6	260	67.0	0.25	0.27	S	22
=	Ţ	ļ	2	9	J.	ļ	9
Ľ	3	Ę		₫.75	673	į	3
යි	Ġ	Ű.	3	B	ගි	ขึ้	3
AR	Ag	Ag	1	Ž	Ag	A.,,	
	12.00	でお客			15年7年4	178	

## 【0027】実施例2

実施例1の記録層にVb族元素である窒素を概ね1a t. %添加した例の初回記録に対する保存試験でのジッタ値の変動を図3に示す。保存試験条件は、80℃、相 対湿度85%である。窒素添加により保存特性は向上する。

## 【0028】実施例3

実施例1のSb (75at. %) Te (25at. %) 記録層にAgSbTe2を添加した場合の記録層の初期

## (5) 開2000-43415 (P2000-43415A)

ジッタの線速依存性を図4に示す。この場合、記録層の組成は $(Sb_3Te)_{0.9}(AgSbTe_2)_{0.1}$ である。 $AgSbTe_2$ の微量の添加で、最適記録線速が低記録線速側にシフトする。

#### [0029]

【発明の効果】本発明は上記のごとくなしたが故に以下の効果が生じた。請求項1の発明によれば、、DVD-RAMやDVD-ROM以上の高記録密度での記録が可能となり、この繰り返し記録回数が向上した。請求項2の発明によれば、保存特性が改善した。請求項3の発明によれば、記録可能線速領域が拡張された。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における準安定Sb₃Te相のX線回析

パターン。

【図2】本発明の相変化光記録媒体の一例の断面図。

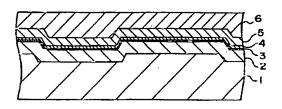
【図3】実施例2の相変化光記録媒体の初回記録に体する保存記録でのジッタ値の変動を示す図。

【図4】実施例3の相変化光記録媒体の初期ジッタの線 速依存性を示す図。

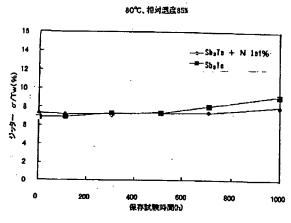
【符号の説明】

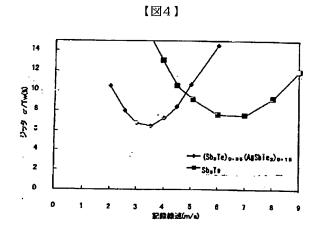
- 1 基板
- 2 第一保護層
- 3 記録層
- 4 第二保護層
- 5 反射放電層
- 6 環境保護層

【図2】



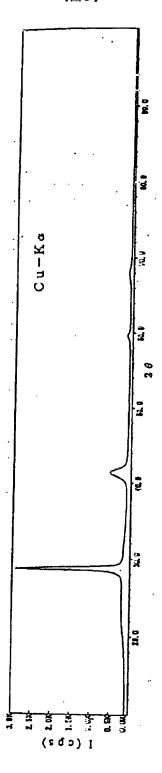
【図3】





(6) 開2000-43415 (P2000-43415A)





(7) 開2000-43415 (P2000-43415A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 EA32 EA40 FA01 FB04 FB08 FB09 FB12 FB16 FB17 FB18 FB20 FB22 FB23 FB28 5D029 JA01 JB18 JB35